

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月30日

願 番 号
Application Number:

特願2000-095592

願 人
Applicant(s):

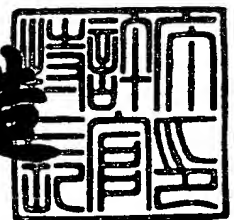
三菱製紙株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 05P3055-01

【提出日】 平成12年 3月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/07

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

 【氏名】 平田 賢治

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

 【氏名】 浅野 真人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

 【氏名】 齐川 正彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

 【氏名】 椿井 靖雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000005980

 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

 【代表者】 恩田 怡彦

 【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005289

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極酸化されたアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有する銀錯塩拡散転写法を利用する平版印刷版の版面上に現像液を塗布する製版方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層は硝酸銀に換算したハロゲン化銀に対して 70 重量%以下のバインダーからなることを特徴とする製版方法。

【請求項 2】 陽極酸化されたアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有する銀錯塩拡散転写法を利用する平版印刷版の版面上に現像液を塗布する製版方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の上に保護層を有することを特徴とする製版方法。

【請求項 3】 陽極酸化されたアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有する銀錯塩拡散転写法を利用する平版印刷版の版面上に現像液を塗布する製版方法であって、硝酸銀に換算したハロゲン化銀に対して 70 重量%以下のバインダーからなるハロゲン化銀乳剤層の上に保護層を有することを特徴とする製版方法。

【請求項 4】 現像液を塗布して現像した後に、機械的に剥離する手段を適用する請求項 1～3 いずれかに記載の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウム板を支持体とする、銀錯塩拡散転写法を利用したアルミニウム平版印刷版の製版方法に関し、特に迅速、安定、かつ廃液が極少化された製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

銀錯塩拡散転写法（DTR法）を用いた平版印刷版については、フォーカル・プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ ロット及びエディス ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージ

ョン・プロセス」、第101頁～第130頁に幾つかの例が記載されている。

【0003】

DTR法を用いた平版印刷版には、転写材料と受像材料を別々にしたツーシートタイプ、あるいはそれらを一枚の支持体上に設けたモノシートタイプの二方式が知られており、前者については例えば特開昭57-158844号公報に、後者については例えば特公昭48-30562号、同51-15765号、特開昭51-111103号、同52-150105号などの各公報に詳しく記載されている。

【0004】

アルミニウム板を支持体とする、銀錯塩拡散転写法を利用したモノシートタイプの平版印刷版（以降、アルミニウム平版印刷版と称す）は、特開昭57-118244号、同57-158844号、同63-260491号、特開平3-116151号、同4-282295号、米国特許第4,567,131号、同第5,427,889号等の公報に詳しく記載されている。

【0005】

前記アルミニウム平版印刷版は、粗面化され陽極酸化されたアルミニウム支持体上に物理現像核を担持し、その上に実質的に硬化されていないハロゲン化銀乳剤層を設けた基本構成からなっている。このアルミニウム平版印刷版の一般的な製版方法は、露光後、現像処理、水洗処理（ウォッシュオフ：ハロゲン化銀乳剤層の除去）、仕上げ処理の工程からなっている。

【0006】

詳細には、現像処理によって物理現像核上に金属銀画像部が形成され、次の水洗処理によってハロゲン化銀乳剤層が除去されてアルミニウム支持体上に金属銀画像部（以降、銀画像部と称す）が露出する。同時に陽極酸化されたアルミニウム表面自身が非画像部として露出する。

【0007】

露出した銀画像部及び非画像部には、その保護のためにアラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸等の保護コロイドを含有する仕上げ液の処理、所謂ガム引きと云われる処理が施される。この仕

上げ液は、定着液やフィニッシング液とも称され、銀画像部を親油性にする化合物（例えば、メルカプト基またチオン基を有する含窒素複素環化合物）を含有することも一般的である。

【 0 0 0 8 】

上記のアルミニウム平版印刷版は、フィルムやRC紙等のフレキシブル支持体上に順に下塗層、ハロゲン化銀乳剤層および物理現像核層を設けた平版印刷版に比べて、耐刷力に優れた印刷版が得られ易いという利点を有している反面、種々の問題を抱えている。

【 0 0 0 9 】

問題の1つは、現像液の廃液量が多いことである。即ち、アルミニウム平版印刷版は、ハイドロキノン等の現像主薬を含む高pHのアルカリ現像液が使用される結果、酸化劣化を受け易いこと、炭酸ガスを吸収してpHが低下し易いこと、蒸発濃縮化による塩濃度上昇が起こり易いこと等が複合的に作用して現像特性が変動し易いという欠点がある。従って、これらの劣化を補うため比較的多量の現像液を強制的に補充する必要があり、従って、現像タンクからは過剰の現像液がオーバーフローにより排出、廃棄されている。結果としてアルミニウム平版印刷版の単位面積当たりに使用する現像液量は、フレキシブル支持体の平版印刷版に比べて多くなってしまう。しかも、所定のランニング処理期間が経てば現像タンクの現像液は新液に入れ替える必要があり、このような多量の現像液を廃液として廃棄しなければならないことは、環境上および経済上の大きな問題である。

【 0 0 1 0 】

別の問題は、ハロゲン化銀乳剤層等を水洗液で除去することは、ゼラチンや銀等を含む大量の水洗液の廃棄処理が必要であり、これも環境上および経済上の大きな問題と言える。

【 0 0 1 1 】

更なる別の問題は、陽極酸化されたアルミニウム支持体の酸化アルミニウム層が高pH現像液の作用で溶解されるため、現像条件の変化がDTR現像銀の形成に影響を与え、良好な印刷特性の平版印刷版を安定に製版し難いという問題がある。

【 0 0 1 2 】

本発明者等は、アルミニウム平版印刷版の上記問題を解決するために鋭意検討した結果、版面に常に新鮮な現像液を塗布する方式により安定した現像と製版を可能とし、現像液の劣化補正のための補充の必要もなく、現像液の廃棄量を実質的に零もしくは限りなく少量にすることができた。更に現像後の乳剤層等の除去を、温水等の水洗除去でなく、機械的な剥離手段を用いることにより効率的に行うことができ、全体の廃液量を削減できることを見出した。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、条件によっては塗布する現像液の量が比較的多く必要であったり、また環境周囲の条件（温度、湿度）に依存して現像条件が変動し、製版・印刷特性が安定しなかったり、更にまた印刷版の先端に現像ムラが生じたりする等の種々の問題のあることが分かってきた。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、現像液の使用量を少なくしても効率的にDTR現像ができ、また現像液の廃液量を実質的に零にすることができ、さらに現像ムラがなく均質な転写銀画像で印刷特性に優れたアルミニウム平版印刷版を、製版環境の変動に対しても安定に、且つ安価に製版できる方法を提供することである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、現像液を塗布して製版する方法において、ハロゲン化銀に対するバインダーの比率を小さくしたハロゲン化銀乳剤層のアルミニウム平版印刷版を用いる製版方法である。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、現像液を塗布して製版する方法において、ハロゲン化銀乳剤層の上に保護層を設けたアルミニウム平版印刷版を用いる製版方法である。

【 0 0 1 7 】

さらに又本発明は、現像液を塗布して製版する方法において、ハロゲン化銀に対するバインダーの比率を小さくしたハロゲン化銀乳剤層の上に保護層を設けた

アルミニウム平版印刷版を用いる製版方法である。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

本発明は、常に新鮮な現像液を塗布する手段を有している製版装置を用い、陽極酸化されたアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有する銀錯塩拡散転写法を利用する平版印刷版の版面上に、現像に必要な所定量の現像液を塗布する製版方法であって、（１）該ハロゲン化銀乳剤層は硝酸銀に換算したハロゲン化銀に対して 7 0 重量%以下のバインダーからなることを特徴とする製版方法、または（２）該ハロゲン化銀乳剤層の上に保護層を有することを特徴とする製版方法、または（３）硝酸銀に換算したハロゲン化銀に対して 7 0 重量%以下のバインダーからなるハロゲン化銀乳剤層の上に保護層を有することを特徴とする製版方法である。

【 0 0 1 9 】

本発明のさらに好ましい実施態様によれば、上記した塗布現像による現像が終了した時点で、版面に機械的な剥離手段（後述する）を短時間だけ接触させると乳剤層等の親水性コロイド層がアルミニウム支持体から完全に除去される。以下、本発明を更に詳しく説明する。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる平版印刷版は、一般的にアルミニウム支持体上に順に物理現像核層及び少なくともハロゲン化銀乳剤層を有している。ただし物理現像核は使用しなくても D T R 現像が可能であることが知られており、必ずしも使用する必要はない。アルミニウム支持体は、粗面化され陽極酸化されたアルミニウム板であり、1 平方メートル当り 1 . 0 g 以上、好ましくは 1 . 5 g ～ 5 g の多孔質酸化アルミニウムを有するものが用いられる。

【 0 0 2 1 】

本発明で好ましく用いられる物理現像核層の物理現像核としては、公知の銀錯塩拡散転写法に用いられるものでよく、例えば金、銀等のコロイド、パラジウム、亜鉛等の水溶性塩と硫化物を混合した金属硫化物などが使用できる。場合によっては物理現像核は使用することなく実施することが出来る。バインダーとして

各種親水性コロイドを用いることもできる。これらの詳細及び製法については、例えば、特公昭48-30562号、特開昭48-55402号、同53-21602号、フォーカル・プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ ロット及びエディス ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセス」を参照し得る。

【0022】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤粒子の形成はこれまで知られている種々の方法を用いることができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化物を反応させる形式としてはシングルジェット法、ダブルジェット法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。ダブルジェット法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。また、英国特許第1, 535, 016号、特公昭48-36890号、同52-16364号等に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリ水溶液の添加速度を粒子形成速度に応じて変化させる方法や、米国特許第4, 242, 445号、特開昭55-158124号等に記載されているように水溶液濃度を変化させる方法を用いて臨界過飽和度を越えない範囲において早く成長させる方法を用いることも出来る。また、粒子の内部（コア部）と外側（シェル部）からなる、コアシェル粒子等、多層構造粒子が用いることもできる。

【0023】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、一般に用いられる塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ臭化銀等から選択されるが、塩化銀70モル%以上、好ましくは90～100モル%のハロゲン化銀が好ましい。沃化銀の含有量は0～2モル%が好ましく、0.1～1.0モル%がより好ましい。特に沃化銀は塩化銀粒子を形成終了した後、水溶性沃化物を添加して塩化銀粒子表面を沃化銀でコンバージョンすることが好ましい。ハロゲン化銀結晶の形成時にロジウム塩やイリジウム塩のような金属塩を使用することが好ましい。

【0024】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の形状は、特に好ましくは立方体のよう

な規則的な結晶体を有するものであるが、その他の八面体、不定形、板状のようなものであってもよい。ハロゲン化銀の平均粒子サイズは、 $0.6\mu\text{m}$ 以下の粒子が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であって、粒子サイズ分布が95%の粒子が数平均粒子サイズの $\pm 30\%$ 以内、好ましくは $\pm 20\%$ 以内のサイズに入る単分散ハロゲン化銀粒子がよい。

【0025】

ハロゲン化銀乳剤層のバインダーとしてはゼラチンが用いられる。ゼラチンには酸処理ゼラチン、アルカリ処理ゼラチン等各種ゼラチンを用いることができる。また、それらの修飾ゼラチン（例えばフタル化ゼラチン、アミド化ゼラチンなど）も用いることができる。また更にポリビニルピロリドン、各種でんぷん、アルブミン、ポリビニルアルコール、アラビアガム、ヒドロキシエチルセルロース等のバインダーを含有させることができる。

【0026】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、一般的には脱塩処理した後、種々の化学増感剤によって増感することが好ましく、硫黄増感、還元増感、金増感、セレン増感、テルル増感などの方法を用いることができるが、塩化金酸、三塩化金酸、チオシアネート金酸などを増感剤として用いる金増感が好ましい。さらに好ましくは、硫黄プラス金増感による化学増感が最も好ましい。硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物の他、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。

【0027】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤層は、硝酸銀に換算したハロゲン化銀に対して70重量%以下、好ましくは60～20重量%のバインダーが用いられる（以下、高銀密度乳剤という）。感光性に寄与するハロゲン化銀乳剤層が2層以上であるときは、それらを合計したハロゲン化銀とバインダーの平均重量比をもって上記の範囲になるように調整されるべきである。

【0028】

本発明の高銀密度乳剤は、現像液の塗布量を大幅に少なくすることができ、その結果、現像液の廃棄量を大幅に減少することができ、更に現像時の環境条件の

変化に対する寛容度が広がり、現像時間の短縮（迅速現像）も可能にする。また塗布するハロゲン化銀量を低減できるにもかかわらず印刷特性に優れた平版印刷版を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

別の本発明は、ハロゲン化銀乳剤層の上に親水性バインダーからなる保護層を設けることによって、現像液が塗布されたアルミニウム平版印刷版の先端から現像ムラを生じることなく現像でき、転写速度と転写効率を向上する結果として現像液の塗布量も減少できる。

【 0 0 3 0 】

さらに別の本発明は、上記の高銀密度乳剤と保護層との組み合わせによって、現像液が塗布されたアルミニウム平版印刷版の先端から現像ムラを生じることなく現像でき、転写速度と転写効率を大幅に向上して現像液の塗布量も大幅に減少でき、現像条件の変化に対する寛容度が広がり、剥離手段との密着性を一段と良くし、短時間での乳剤層の剥離がより完全にでき、現像液の廃液を実質的に発生せず、印刷特性に優れた平版印刷版を得ることができる。

【 0 0 3 1 】

本発明に用いられる保護層のバインダーとしては、ハロゲン化銀乳剤で記述したような各種ゼラチン、ポリビニルピロリドン、各種でんぷん、アルブミン、ポリビニルアルコール、アラビアガム、ヒドロキシエチルセルロース、等の親水性バインダーを1種もしくは2種以上組み合わせて用いることが出来る。

【 0 0 3 2 】

保護層のバインダー塗布量は、アルミニウム平版印刷版1平方メートル当たり0.1g～3g、好ましくは0.3～2gの範囲であり、2層以上の複数層であってもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明のアルミニウム平版印刷版は、硝酸銀に換算したハロゲン化銀の塗布量として1平方メートル当たり0.5g～5g、好ましくは1.0～3.0gの範囲であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

前述した保護層による転写速度と転写効率の向上は、塗布するハロゲン化銀量が少ない方が大きい効果を奏することが見出された。従って本発明においては、保護層を設けた、特に高銀密度乳剤層に保護層を設けたアルミニウム平版印刷版においては、硝酸銀に換算したハロゲン化銀の塗布量として1平方メートル当たり2 g以下であることが特に好ましい。

【0035】

本発明のアルミニウム平版印刷版は、現像液の塗布量が1平方メートル当たり60 ml以下、更には50 ml以下と大幅に少なくすることができ、従って現像液の廃液を実質的に生じないか、大幅に減少できる。

【0036】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて分光増感させることができる。特に、赤色光源の走査型露光用（ヘリウム・ネオンレーザー、赤色LED等）に600～700 nmに分光吸収を有する増感色素を用いることが好ましい。それらの色素にはシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素等がある。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよい。増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0037】

ハロゲン化銀乳剤層には、必要に応じてアニオン、カチオン、ベタイン、ノニオン系の各種界面活性剤、第4級アンモニウム塩、チオエーテル化合物、ポリエチレンオキサイド誘導体、メルカプトテトラゾール等のカブリ防止剤、エチレンジアミンテトラアセテート等のキレート剤、ハイドロキノン、3-ピラゾリジノン類等の現像主薬を含有させてもよい。

【0038】

本発明において、物理現像核層とハロゲン化銀乳剤層の間に、特開平3-116151号公報記載の水膨潤性中間層、同平4-282295号公報に記載の疎

水性重合体ビーズを含有する中間層を設けてもよい。

【0039】

本発明に用いられる現像液には、現像主薬、例えばハイドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3ピラゾリジノン及びその誘導体等の3-ピラゾリジノン類、アルカリ性物質、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第3 燐酸ナトリウム、あるいはアミン化合物、保恒剤、例えば亜硫酸ナトリウム、粘稠剤、例えばカルボキシメチルセルロース、カブリ防止剤、例えば臭化カリウム、現像変成剤、例えばポリオキシアルキレン化合物、キレート剤、例えばエチレンジアミン4 酢酸、ハロゲン化銀溶剤、例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩、2-メルカプト安息香酸及びその誘導体、ウラシルのような環状イミド類、アルカノールアミン、ジアミン、メソイオン性化合物、チオエーテル類等が挙げられる。現像液のpHは11~14、とくにpH11.5~13.5であることが好ましい。

【0040】

現像液には、更に銀画像部を親油性にする化合物（親油化剤）を含有させるのが好ましい。親油化剤としては、フォーカル・プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ ロット及びエディス ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセス」、105、106ページに記載されている化合物が挙げられる。例えばメルカプト基またはチオン基を有する化合物、4級アンモニウム化合物等があり、本発明においてはメルカプト基またはチオン基を有する化合物が好ましく用いられる。特に好ましくは、メルカプト基またはチオン基を有する含窒素複素環化合物であり、特公昭48-29723号、特開昭58-127928号等に記載されている化合物が使用できる。

【0041】

本発明において、現像液の塗布は、例えば特開昭48-76603号、特開平5-289343号、同平6-27680号、同平6-27682号、同平10-62952号、同平10-62951号等の現像液の塗布装置を用いることが出来る。図1に示すような、狭いスリットから現像液を塗布する装置が好ましい

【 0 0 4 2 】

現像液の温度は約 1 5 ℃ ～ 約 3 0 ℃ の範囲が好ましく、現像時間は 3 0 秒までの間で変化できるが、本発明に於いては 1 0 秒 ～ 1 5 秒の短時間現像が可能である。これらの条件はアルミニウム平版印刷版の構成、現像液の組成等によって適宜決定することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明においては、現像に必要な少量の新鮮な現像液が塗布されるだけであるから、現像液により溶解して減少する酸化アルミニウムの量を少なく、例えば 1 平方メートル当り 0 . 6 g 以下、好ましくは 0 . 5 g 以下の減少量にすることができ、耐刷力に優れたアルミニウム平版印刷版を得ることが出来る。

【 0 0 4 4 】

現像が終了した時点で、版面上に好ましくは機械的な剥離手段が適用される。本発明において機械的な剥離手段とは、従来のシャワー水洗方式などの水洗液による方法とは異なり、例えば特開平 3 - 1 1 6 1 5 1 号公報、同平 4 - 3 1 8 5 5 . 3 号公報に記載されている剥離シートのような、乳剤層等に機械的に接触して除去する手段を言う。

【 0 0 4 5 】

この機械的な剥離工程は、アルミニウム板にゼラチン等のバインダーが残留していると、インキ受理性、耐刷力等が悪くなるため、アルミニウム平版印刷版の印刷性能にとって極めて重要な工程となる。非常に多量の現像液が版面上に溜まっていると、剥離シートを密着しても乳剤層と良好に密着しないため剥離が良好に行われなことが分かった。この版面上の比較的少量の現像液は、1 版当たりの現像液（常に新鮮な塗布用現像液のみである）の使用量を減少できるという経済的利点をもたらし、且つ現像液の廃棄量を実質的に零にすることができる利点のみならず、次の剥離工程が短時間、例えば 3 秒以内、端的には 1 秒以内の瞬間的に効率的に行えるという効果に加えて、現像液のアルミニウム支持体への影響が小さくなり良好な印刷特性が安定して得ることができる。

【 0 0 4 6 】

アルミニウム平版印刷版は、一般的にゼラチン・ハロゲン化銀乳剤層等のバインダー層が実質的に硬化されていないため、現像液の吸液量が比較的多くなるが、現像液の廃液量を実質的に零にして、且つゼラチン・ハロゲン化銀乳剤層等のバインダー層が短時間に効率よく剥離するためには、剥離シートを密着するときの平版印刷版 1 平方メートル当たりの現像液量は 6 0 m l 以下が好ましく、とくに 5 0 m l 以下が更に好ましい。版面上の過剰の現像液の存在は剥離を不安定にする。

【 0 0 4 7 】

従って本発明においては、現像液の塗布量を平版印刷版 1 平方メートル当たり 6 0 m l 以下とし、スキージー手段（絞りローラ）で現像液を絞り取ることなく、剥離手段を適用することが好ましいが、平版印刷版の構成あるいは現像液の組成等によっては、剥離工程前に、版面上に存在する幾分かの現像液をスキージー手段で絞り取って、剥離シートを密着するときの現像液量が平版印刷版 1 平方メートル当たり 6 0 m l 以下となるようにして剥離してもよい。本明細書において、現像液の廃液量が実質的に零とは、このスキージー手段を適用して幾分かの現像液を絞り取る態様も含んでいる。

【 0 0 4 8 】

本発明に好ましく用いられる剥離手段は、支持体上に微粒子をバインダーで分散した空隙層を有する材料であり、また液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が、同じく 0. 2 秒後の吸液量の 6 0 % 以上であるような速い吸液速度を持つ特性の材料であり、特にその割合が 7 0 % ~ 1 0 0 % である材料が好ましい。更にまた液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 1 0 m l 以上、好ましくは 1 5 m l 以上、特に好ましくは 2 0 m l 以上（上限には制限はないが、8 0 m l 程度まで）の材料である。かかる吸液量は、例えばブリストー法による測定器（例えば動的走査吸液計）で測定することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明の剥離手段の特に好ましい具体例は、支持体上に微粒子をバインダーで分散した空隙層を有する材料である。微粒子としては、無機および有機の微粒子が使用でき、例えば、軟質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タ

ルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の無機微粒子、さらにはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の有機微粒子が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

微粒子の平均粒径は、一次粒子径 $10 \mu\text{m}$ 以下が一般的であり、下限は数 nm の一次粒子径であることが出来る。

【 0 0 5 1 】

微粒子の塗布量は、1 平方メートル当たり 3 g 以上、特に 5 g 以上が好ましく、上限は 30 g 位までである。

【 0 0 5 2 】

微粒子を分散するバインダーとしては、公知の各種親水性バインダーを用いることができる。例えば、ゼラチン及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸及びその塩、寒天、カラギーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、ポリアルキレンオキサイド系共重合ポリマー、水溶性ポリビニルブチラール、スルホン酸基を有するビニルモノマーの単独または共重合体等を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

上記したバインダーは、微粒子に対して小さい比率で用いる方が吸液速度の速い空隙層を得られる点で好ましい。微粒子とバインダーの重量比は、通常 100 : 90 ~ 100 : 0.5 の範囲が好ましい。

【 0 0 5 4 】

上記バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、2-ヒドロキ

シー 4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、米国特許第 3, 288, 775 号記載の如き反応性のハロゲンを含む化合物、ジビニルスルホン、米国特許第 3, 635, 718 号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第 2, 732, 316 号記載の如き N-メチロール化合物、米国特許第 3, 103, 437 号記載の如きイソシアナート類、米国特許第 3, 017, 280 号、同 2, 983, 611 号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第 3, 100, 704 号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第 3, 091, 537 号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアリド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【0055】

微粒子空隙層を塗布するには、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいはベタイン系の少なくとも 1 種の界面活性剤を添加することが好ましい。

【0056】

空隙層は 1 層でもよく、2 層以上であってもよい。あるいは空隙層の下側に非空隙ポリマー層を設けていてもよい。

【0057】

剥離シートの支持体としては、透明あるいは不透明な支持体のいずれであってもよい。例えば、上質紙、中質紙、スーパーカレンダー処理紙、片艶原紙、トレーシングペーパー等の非塗工紙、アート紙、コート紙、計量コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、ポリエチレン等の樹脂を被覆した紙、不織布、布、さらにはポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、セロファン、アルミ箔、さらにこれらの複合支持体等の任意のものが使用できる。

【0058】

支持体の厚みに制限はなく、10～500 ミクロン、好ましくは 30～300 ミクロンの範囲で使用する事ができる。

【0059】

剥離シートは、平版印刷版と略同サイズのシート状のものでもよいが、製版装置内で連続した処理を行うためには、図1に示されるような、長尺ロール状のものが好ましい。長尺ロールは、元巻きローラから送られて版面に接触密着し、巻き取りローラで巻き取られる。

【0060】

本発明においては、剥離手段を適用してから親水性コロイド層を剥離するまでの時間は制限されないが、密着時間が数十秒以上と余りに長いと剥離シートの塗布層が逆に剥離されるという現象が生じることがあるので、上記の長尺ロール状の場合は数秒、特に1～2秒以下の密着時間で剥離することが好ましい。

【0061】

剥離シートは、平版印刷版と略同サイズのシート状のものでもよいが、製版装置内で連続した処理を行うためには、図1に示されるような、長尺ロール状のものが好ましい。長尺ロールは、元巻きローラから送られて版面に接触密着し、巻き取りローラで巻き取られる。

【0062】

剥離工程の後に、現像の進行を停止させる中和安定化処理を施してもよく、中和液には前記の親油化剤を含有させてもよい。中和液を用いる場合は、塗布装置で必要量を施して、出来る限り廃液を出さないことが望ましい。

【0063】

アルミニウム平版印刷版面に露出した銀画像部及び非画像部は、各々の親油性及び親水性を高めるため、及び版面の保護のために、仕上げ液による処理が施される。本発明においては、仕上げ液も塗布装置を用いて施すことが好ましい。仕上げ液には、非画像部の陽極酸化層の保護及び親水性向上のために、アラビヤガム、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸のプロピレングリコールエステル、ヒドロキシエチル澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール等の保護コロイドを含有することが好ましい。また、画像部の親油性を更に向上させるために、前記の親油化剤や酵素を含有することが好ましい。

【0064】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

アルミニウム支持体の電解粗面化処理及び陽極酸化は米国特許第 5, 4 2 7, 8 8 9 号公報に記載の方法に従って、平均直径約 $5 \mu\text{m}$ のプラート上に直径 $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$ のピットを $100 \mu\text{m}^2$ 当たり約 2, 7 0 0 個有し、かつこれらのピットの平均直径が $0.13 \mu\text{m}$ である厚さ 0.30mm のアルミニウム板を得た。このアルミ板は粗面化処理後に陽極酸化したものであり、1 平方メートル当たり 2.0g の多孔質な酸化アルミニウムを有し、平均粗さ (R a) は $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。

【0 0 6 5】

このアルミニウム支持体に硫化パラジウム核液を塗布し、その後乾燥した。物理現像核層に含まれる核量は $3 \text{mg} / \text{m}^2$ であった。

【0 0 6 6】

ハロゲン化銀乳剤の調製は、バインダーとしてアルカリ処理ゼラチンを用い、コントロールダブルジェット法で平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の、ヘキサクロロイリジウム (I V) 酸カリウムを銀 1 モル当たり 0.006 ミリモルドープさせた臭化銀 1. 5 モル% の塩臭化銀乳剤を作製し、物理熟成終了時にヨウ化銀 0. 3 モル% に相当する K I でコンバージョンして塩ヨウ臭化銀乳剤を調製した。その後、この乳剤をフロキュレーションさせ、洗浄した。さらにこの乳剤にゼラチンを追加し、硫黄金増感を施した後、安定剤を添加し、赤感性増感色素を銀 1g 当たり 3mg 用いて分光増感した。この乳剤は硝酸銀に換算したハロゲン化銀とゼラチンの比率が重量で 1 : 1 であった。

【0 0 6 7】

このようにして作成したハロゲン化銀乳剤に界面活性剤を加えて塗布液を作成した。この乳剤層塗布液を前記物理現像核が塗布されたアルミニウム支持体上に銀量およびゼラチン量が共に 1 平方メートル当たり 3g になるように塗布乾燥して平版印刷材料を得た (試料 A)。

【0 0 6 8】

硝酸銀に換算したハロゲン化銀に対するゼラチンの比率を重量比で0.8（試料B）、0.6（試料C）及び0.4（試料D）とし、銀量がいずれも1平方メートル当たり2.5gとなるように塗布乾燥する以外は試料Aと同様にして平版印刷材料の試料B～Dを得た。

【0069】

上記試料A～D（菊半サイズ）を633nmの赤色LDレーザーを光源とする出力機で画像出力し、次に図1に示す製版用プロセッサで製版して平版印刷版を作成した。

【0070】

現像液、中和液及び仕上げ液の組成を下記に示す。

<現像液>

水酸化ナトリウム	25g
ポリスチレンスルホン酸と無水マレイン酸共重合体 (平均分子量50万)	10g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	2g
無水亜硫酸ナトリウム	100g
モノメチルエタノールアミン	25g
2-メルカプト-5-nヘプチル-オキサジアゾール	0.5g
チオ硫酸ナトリウム（5水塩）	8g
ハイドロキノン	15g
1-フェニル-3ピラゾリジノン	3g

全量を1000mlとする。

pH（25℃）=13.1

【0071】

<中和液>

2-メルカプト-5-nヘプチル-オキサジアゾール	0.5g
モノエタノールアミン	13g
重亜硫酸ナトリウム	10g
第1リン酸カリウム	40g

全量を 1 0 0 0 m l とする。

p H = 6 . 0

【 0 0 7 2 】

< 仕 上 げ 液 >

磷酸	0 . 5 g
モノエタノールアミン	5 . 0 g
2-メルカプト-5-nへフチルオキサゾール	0 . 5 g
ポリグリセロール (6 量体)	5 0 g

全量を 1 0 0 0 m l とする。

p H = 7 . 2

【 0 0 7 3 】

現像液は塗布装置 (1) により、平版印刷材料 (P) 1 平方メートル当たり 6 0 m l 及び 4 0 m l と変化させて塗布した。現像液の温度調整はしていないが、現像環境の温度は 2 3 ℃ で、相対湿度は 6 3 % であった。現像時の版面温度は 2 1 ℃ であった。現像液を塗布してから 1 5 秒後に、剥離シートの元巻きローラを動かして、ロール状剥離シート (2) を圧着ローラ (3) で版面に密着させ、乳剤層を剥離した。剥離シートの密着時間は、約 0 . 2 秒前後である。

【 0 0 7 4 】

剥離シートは、平均粒径 7 n m の乾式法シリカ 1 0 0 重量部とポリビニルアルコール 4 0 重量部の割合で分散した水溶液を、ポリビニルアルコール 6 g / m² の量になるように秤量 7 0 g / m² の通常の上質紙に塗布した空隙層を有する材料を用いた。この剥離シートは、動的走査吸液計を用いた測定において、上記現像液を接触させてから 0 . 1 秒後の吸液量が 3 9 m l / m²、同じく 0 . 2 秒後の吸液量が 4 8 m l / m² の吸液特性を有している。

【 0 0 7 5 】

剥離シートを用いて乳剤膜が剥離された平版印刷版は、続いて現像装置と同じ塗布装置を用いて中和液および仕上げ液を順次塗布した。中和液塗布装置と仕上げ液塗布装置の間、ならびに仕上げ液塗布装置の後には、図示しない乾燥装置がそれぞれ配置され、中和液ならびに仕上げ液を乾燥するようになっている。中和

液および仕上げ液の塗布量はいずれも平版印刷版1平方メートル当たり20mlとした。

【0076】

かくして現像工程から仕上げ工程までの間、実質的に廃液を出すことなく製版することができた。この製版された平版印刷版について、印刷機ハイデルベルグTOK (Heidelberg社製オフセット印刷機の商標)、インキ(大日本インキ(株)社製のニューチャンピオン墨H)及び市販のPS版用給湿液を用いて印刷を行った。乳剤層の剥離状態、印刷でのインキ乗り、耐刷試験の結果を以下に示す。剥離状態は、○;視覚的には乳剤層が全く残らず剥離される、×;乳剤層が部分的に剥離されないの2段階評価で表した。インキ乗りは、十分なインキ濃度が得られるまでの印刷枚数で評価し、○;10枚まで、△;30枚まで、×;30枚を越えるの3段階で評価した。耐刷力は銀画像が欠落して印刷できなくなったときの印刷枚数で、○;10万枚以上、△;5~10万枚、×;5万枚以下の3段階で評価した。

【0077】

【表1】

	現像液塗布量	剥離状態	インキ乗り	耐刷力	備考
試料A	60ml	○	△	△	比較
	40ml	×	×	×	比較
試料B	60ml	○	△	△	比較
	40ml	○	×	△	比較
試料C	60ml	○	○	○	本発明
	40ml	○	△	○	本発明
試料D	60ml	○	○	○	本発明
	40ml	○	△	○	本発明

【0078】

表 1 の結果から、本発明の試料 C 及び D は、現像液の塗布量を少なくしても、インキ乗りを大きく低下させずに高耐刷力であることが分かる。

【 0 0 7 9 】

実施例 2

実施例 1 の試料 A ～ D において、銀量がいずれも 1 平方メートル当たり 1 . 5 g となるように塗布乾燥する以外は同様にしてそれぞれ平版印刷材料の試料 E ～ H を得た。実施例 1 に従って製版し、印刷した結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	現像液塗布量	剥離状態	インキ乗り	耐刷力	備考
試料 E	6 0 m l	○	×	△	比較
	4 0 m l	×	×	×	比較
試料 F	6 0 m l	○	×	△	比較
	4 0 m l	○	×	△	比較
試料 G	6 0 m l	○	△	○	本発明
	4 0 m l	○	△	○	本発明
試料 H	6 0 m l	○	○	○	本発明
	4 0 m l	○	△	○	本発明

【 0 0 8 1 】

表 2 の結果から、本発明の試料 G 及び H は、塗布銀量を少なくしても、少ない現像液塗布量でインキ乗りを大きく低下させずに高耐刷力であることが分かる。

【 0 0 8 2 】

実施例 3

実施例 1 の試料 A ～ D に 1 平方メートル当たり 0 . 5 g のゼラチン保護層を設けて、順次それぞれ試料 I 、 J 、 K 、 L 及び M を作製した。実施例 1 と同様に製版し、印刷した結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 3】

	現像液塗布量	剥離状態	インキ乗り	耐刷力	備考
試料 I	6 0 m l	○	○	○	本発明
	4 0 m l	△	△	△	本発明
試料 J	6 0 m l	○	○	○	本発明
	4 0 m l	○	○	△	本発明
試料 K	6 0 m l	○	○	○	本発明
	4 0 m l	○	○	○	本発明
試料 L	6 0 m l	○	○	○	本発明
	4 0 m l	○	○	○	本発明

【 0 0 8 4 】

表 3 の結果から、本発明の現像液を塗布する製版方法において、保護層を設けることにより乳剤層の剥離特性、インキ乗り特性および耐刷力が改良されたアルミニウム平版印刷版が得られることが分かる。特に本発明の高銀密度乳剤を用いた試料 K 及び L は現像液の塗布量が少なくても良好な特性を示している。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

ハロゲン化銀乳剤として高銀密度乳剤および又は保護層を設けたアルミニウム平版印刷版に常に新鮮な現像液を塗布することによって、塗布する現像液量を減少することができ、かつ乳剤層等が均一、完全に剥離することができ、また現像液の廃棄量を実質的に零にすることができ、乳剤層等の剥離が効率的に行われて簡便に廃棄処理することができ、印刷特性に優れた平版印刷版が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

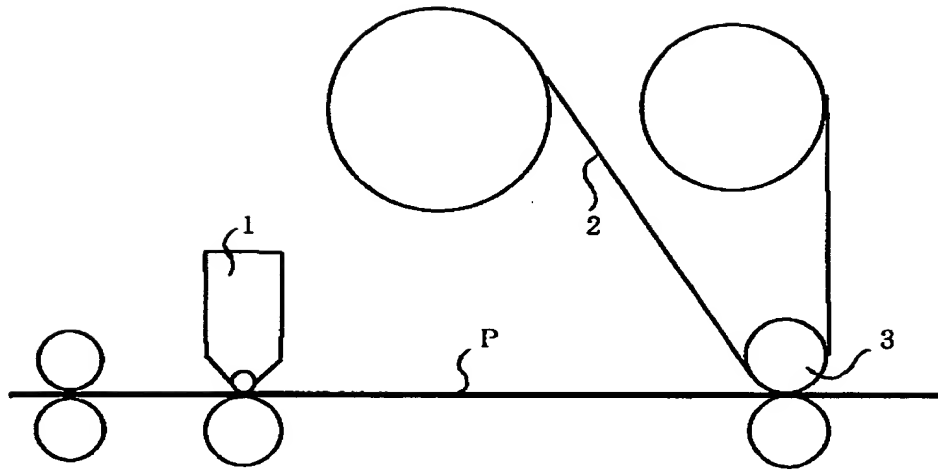
本発明の製版方法に用いられる製版装置の 1 例を示す概略断面図。

【符号の説明】

- 1 現像液塗布装置
- 2 ロール状剥離紙
- 3 圧着ローラ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像液の廃液を実質的に零にできて環境上の問題がなく、安価で、しかも印刷特性に優れたアルミニウム平版印刷版を安定的に製版できる方法を提供する。

【解決手段】 高銀密度乳剤層および又は保護層を設けたアルミニウム平版印刷版に新鮮な現像液を塗布することを特徴とする製版方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
氏 名	三菱製紙株式会社